

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ $Mn(II)$ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНАМИ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОРГАНИЧЕСКУЮ, НЕОРГАНИЧЕСКУЮ КИСЛОТУ И ВОДУ

Чегодаева С.В., Дегтев М.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, г. Пермь, ГСП, ул. Букирева, д. 15

В настоящее время актуальной остается задача разработки новых схем концентрирования и последующего количественного определения микроколичеств ионов металлов в расслаивающихся системах без органического растворителя.

Проведено исследование извлечения ионов марганца(II) в экстракционных системах данного типа. В качестве реагента были выбраны производные пиразолона – диантипирилметан (ДАМ) и его гомологи: пропил-(ПДАМ), бутил-(БДАМ), изобутил-(ИБДАМ), гексил-(ГДАМ), нонилдиантипирилметан (НДАМ)). Другим важным компонентом расслаивающихся систем является органическая кислота, нами изучены – салициловая (СК) и парафенолсульфоокислоты (п-ФСК). При нагревании смесей реагента и органической кислоты в соотношении 1:1 до 80-85°C в присутствии HCl наблюдается расслаивание водных растворов. В результате, выделяется органическая «микрофаза» объемом 1,8-2,0мл, которая и служит экстрагентом макро- и микроколичеств ионов марганца(II).

ДАМ и ПДАМ неэффективны в рассмотренных экстракционных системах, поскольку степень извлечения ионов металла не превышает 7%. Высшие гомологи ДАМ извлекают марганец(II) на 35-58% при концентрации HCl: 5-7 моль/л в системе с СК и 0,5-2 моль/л с п-ФСК. Из приведенных данных следует, что экстракция $Mn(II)$ зависит в обеих системах не только от концентрации ионов водорода, но и от содержания хлорид-ионов. Поэтому при постоянной концентрации HCl, равной 2 моль/л в системе с СК и 0,5 моль/л – с п-ФСК изучено влияние концентрации хлорид-ионов на полноту экстракции марганца(II). В качестве источника хлорид-ионов использовали соли хлоридов лития, калия, натрия, аммония, магния и кальция. Количественный переход ацидокомплекса $Mn(II)$ в «микрофазу» обеспечивают только хлориды магния и кальция. Оптимальное количество $MgCl_2$ – 0,7 моль/л (0,8-1,0 моль/л) и $CaCl_2$ – 1,1 моль/л (0,8-1,0 моль/л) в системах с СК и п-ФСК соответственно. По значениям концентрации высаливателей,

обеспечивающей половинную (50%) экстракцию марганца, последние расположены в ряд: $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$.

В рассмотренных системах ДАМ (ДАА) – СК (п-ФСК) – HCl – H_2O определен состав экстрагируемого комплекса методами насыщения, билогарифмической зависимости $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{R}}$; $\lg D_{\text{Mn}} - \lg C_{\text{Cl}^-}$, а также химическим анализом насыщенного марганцем экстракта. Установлено, что в «микрофазу» переходит комплекс с соотношением компонентов $\text{R}:\text{H}^+:\text{Mn}^{2+}:\text{Cl}^- = 2:2:1:4$, то есть извлекается ацидокомплекс состава $(\text{RH})_2[\text{MnCl}_4]$, сольватированный солью салицилата (п-фенолсульфата) реагента. В пользу этого свидетельствует следующий факт: при насыщении реагента ионами марганца «микрофаза» твердеет, а СК (п-ФСК) переходит из экстракта в водную фазу.

Предложен механизм извлечения комплексного соединения иона Mn^{2+} . При концентрациях реагента ($\text{R}_{1/2}$) и хлорид-ионов ($\text{Cl}_{1/2}$), обеспечивающих 50%-ное извлечение марганца рассчитаны приближенные значения констант распределения хлоридных комплексов марганца (II) и частные константы их экстракции.

Проведенные исследования представляют практический интерес для последующей разработки методик определения марганца (II) в различных объектах.

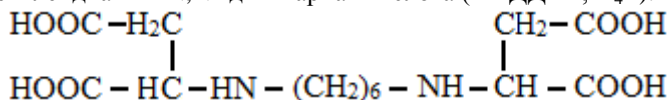
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Яковлев А.А., Цветков А.В.

Тверской государственной университет

170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Нами синтезирован новый полидентантный комплексон гексаметилендиамин- N,N' -диантарная кислота (ГМДДЯК, H_4L):



Константы кислотной диссоциации для изучаемого комплексона были рассчитаны по алгебраическому методу Шварценбаха при 20°C и ионной силе раствора 0,1 (KNO_3). Обработка результатов титрования дала следующие значения отрицательных логарифмов констант диссоциации: $\text{p}k_1=2.73\pm 0.05$, $\text{p}k_2=3.52\pm 0.07$, $\text{p}k_3=6.62\pm 0.08$, $\text{p}k_4=9.38\pm 0.04$. Для определения устойчивости комплексов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с ГМДДЯК растворы для титрования щелочью содержали нитраты исследуемых металлов и